

09/6294 22
09/2064**PRODUCTION OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE
RESIN COMPOSITION**

Patent Number: JP58217515
Publication date: 1983-12-17
Inventor(s): SUZUKI HIROSHI; others: 02
Applicant(s):: MITSUI NITSUSOU URETHANE KK
Requested Patent: ☐ JP58217515
Application Number: JP19820098474 19820610
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G18/61 ; C08G18/65
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a thermoplastic polyurethane resin composition useful in the production of moldings, films, coatings, interior or exterior materials of vehicle, etc., having excellent mechanical properties, by introducing an organopolysiloxane bond into the molecular chain.

CONSTITUTION: A polymer diol (A) with an average MW of 500-10,000, an organic diisocyanate (B) and, optionally, a chain extender (C) having two active hydrogen atoms and average MW ≤ 500 , and further a crosslinking agent (D) having at least three active hydrogen atoms are allowed to react with each other under the below-mentioned condition. Namely, the titled resin composition is obtained by carrying out the above reaction under conditions where the ratio of the total number of the active hydrogen atoms contained in the below-mentioned carbinol and components C and D, if used, to the number of the isocyanato groups in component B is 1:0.85-1:1.1, and using an organopolysiloxane dicarbinol as part or whole of the component A. Further, this composition is mixed with a composition prepared from an organic diol and component B to obtain another titled composition.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

(19) Japan Patent Office (JP)
(12) KOKAI TOKKYO KOHO (A)
(11) Laid-open Application Number: Showa 58-217515
(43) Publication Date: December 17, 1983

| | | |
|----------------------------|------------|-----------------|
| (51) Int. Cl. ³ | Id. Symbol | Office Reg. No. |
| C 08 G 18/61 | | 7019-4J |
| C 08 G 18/65 | | 7019-4J |

Examination Request: None

No. of Inventions: 2 (total pages 7)

(54) Title of the Invention: METHOD FOR THE MANUFACTURE OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE RESIN COMPOSITION

(21) Application No.: Showa 57-98474

(22) Application Filed: June 10, 1982

(72) Inventor: Hiroshi Suzuki
Address: 3-4-45, Shimotsurao, Mitaka-shi, Japan
(72) Inventor: Koyotsugu Asai
Address: 889, Nikaido, Kamakura-shi, Japan
(72) Inventor: Shinichi Nagamine
Address: 2-17-10, Kyo-machi, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Japan
(71) Applicant: Mitsui-Nisso Urethane Co.
Address: 3-2-5, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

Specifications

1. Title of the Invention

METHOD FOR THE MANUFACTURE OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE RESIN COMPOSITION

2. Patent Claims

(1) A method for the manufacture of a thermoplastic polyurethane resin composition by conducting a reaction of a polymeric diol (A') with an average molecular weight of 500-10,000, an organic diisocyanate (B), and, if necessary, a chain extender (C) containing two active hydrogen atoms and having an average molecular weight of no more than 500, or, if necessary, a crosslinking agent (D) having at least three active hydrogen atoms, wherein:

- (i) an organic polysiloxane dicarbinol is used for partial or complete substitution of the polymeric diol (A') producing compound (A), and
- (ii) the ratio of the total number of active hydrogen atoms in A, C, which is used if necessary, and D, which is used if necessary, to the number of isocyanate groups in B is 1 : 0.85 to 1 : 1.1

(2) A method for the manufacture of a thermoplastic polyurethane resin composition mixture by mixing a thermoplastic polyurethane resin composition (X) obtained by conducting a reaction of a polymeric diol (A') with an average molecular weight of 500-10,000, an organic diisocyanate (B), and, if necessary, a chain extender (C) containing two active hydrogen atoms and having an average molecular weight of no more than 500, or, if necessary, a crosslinking agent (D) having at least three active hydrogen atoms, wherein:

- (i) an organic polysiloxane dicarbinol is used for partial or complete substitution of the polymeric diol (A') producing compound (A), and
- (ii) the ratio of the total number of active hydrogen atoms in A, C, which is used if necessary, and D, which is used if necessary, to the number of isocyanate groups in B is 1 : 0.85 to 1 : 1.1, with a thermoplastic polyurethane resin composition (Y) obtained by using only the polymeric diol (A') and organic diisocyanate (B).

3. Detailed Description of the Invention

The present invention relates to a method for the manufacture of a thermoplastic polyurethane resin composition (also referred to as TPU below). More specifically, the present invention relates to a thermoplastic polyurethane resin composition which has good mechanical properties and contains organic polysiloxane bonds in a molecular chain.

Polyurethane resins have strong adhesion to other substances, easily withstand bending and unbending, and have high strength and toughness and excellent wear and weather resistance. Accordingly, they have found various applications as moldings, coating materials, adhesives, binders, and the like, for example, for automobile parts, electric apparatus, audio devices, computers, business apparatus, fiber and textile products.

However, the drawback of polyurethane resins is that they have a high friction coefficient and poor sliding properties. Furthermore, if the temperature rises during the usage of polyurethane resins, they lose their excellent properties.

Water-absorbing ability of polyurethane resins also creates problems in practical applications.

The inventors have conducted a comprehensive research aimed at the resolution of these problems. The results obtained showed that the drawbacks inherent to TPU can be overcome by introducing organic polysiloxane bonds in the molecular chain. This finding laid the foundation for the present invention.

Thus, the present invention relates to:

1. A method for the manufacture of a thermoplastic polyurethane resin composition by conducting a reaction of a polymeric diol (A') with an average molecular weight of 500-10,000, an organic diisocyanate (B), and, if necessary, a chain extender (C) containing two active hydrogen atoms and having an average molecular weight of no more than 500, or, if necessary, a crosslinking agent (D) having at least three active hydrogen atoms, wherein

- (i) an organic polysiloxane dicarbinol is used for partial or complete substitution of the polymeric diol (A') producing compound (A), and
- (ii) the ratio of the total number of active hydrogen atoms in A, C, which is used if necessary, and D, which is used if necessary, to the number of isocyanate groups in B is 1 : 0.85 to 1 : 1.1.

2. A method for the manufacture of a thermoplastic polyurethane resin composition mixture by mixing a thermoplastic polyurethane resin composition (X) obtained by conducting a reaction of a polymeric diol (A') with an average molecular weight of 500-10,000, an organic

diisocyanate (B), and, if necessary, a chain extender (C) containing two active hydrogen atoms and having an average molecular weight of no more than 500, or, if necessary, a crosslinking agent (D) having at least three active hydrogen atoms, wherein:

- (i) an organic polysiloxane dicarbinol is used for partial or complete substitution of the polymeric diol (A') producing compound (A), and
- (ii) the ratio of the total number of active hydrogen atoms in A, C, which is used if necessary, and D, which is used if necessary, to the number of isocyanate groups in B is 1 : 0.85 to 1 : 1.1, with a thermoplastic polyurethane resin composition (Y) obtained by using only the polymeric diol (A') and organic diisocyanate (B).

Among the organic polysiloxane dicarbinols used in accordance with the present invention, the most preferred compound is polydimethylsiloxane dicarbinol represented by the following General Formula [I].

[I] [see original for formula]

(where R is a C₁₋₂₀ alkylene group, n is an integer such that an average molecular weight of the compound represented by Formula [I] is 500-10,000). Examples of C₁₋₂₀ alkylene groups in the General Formula [I] include a methylene, ethylene, propylene, butylene, hexylene, octylene, and dodecylene group. The appropriate range for the molecular weight of the polysiloxane dicarbinol represented by the General Formula [I] is 500 to 10,000; the especially preferred range is from 1000 to 6000.

Furthermore, compounds obtained by substituting some of methyl groups with at least one group selected from C₂₋₃₀ alkyl groups, haloalkyl groups, cyanoalkyl groups, allylalkyl groups, vinyl groups, acryl groups and other alkenyl groups, allyl groups, alkylallyl groups, alkenylallyl groups, and haloallyl groups, or by substituting with hydrogen or a halogen, may be also used.

Examples of the polymeric diols (A') used in accordance with the present invention include the well-known polyether diols, polyester diols, and polycarbonate diols.

Polyether diols can be obtained, for example, by conducting an addition reaction of at least one alkylene oxide, such as ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide, tetrahydrofuran, and styrene oxide (referred to as alkylene oxide hereinbelow) with water, ethylene glycol, diethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, 1,3- or 1,4-butylene glycol, 1,6-hexamethylene glycol, bisphenol A, and the like.

Examples of polyester diols include polyester diols obtained from at least one compound selected from a group including ethylene glycol, diethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, 1,3- or 1,4-butylene glycol, neopentyl glycol, 1,6-hexamethylene glycol, decamethylene glycol, bisphenol A, bisphenol F, p-xylylene glycol, 1,4-cyclohexanediol, 1,4-cyclohexanedimethanol or their alkylene oxide adducts and at least one acid selected from a group including malonic acid, maleic acid, succinic acid, adipic acid, glutalic acid, pimelic acid, sebacic acid, oxalic acid, phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, and hexahydrophthalic acid, or diols prepared by ring-opening polymerization of cyclic esters such as propiolactone, butyrolactone, and caprolactone, and polyester diols prepared from the above-listed glycols and cyclic esters, or the glycols, dibasic acids, and cyclic esters.

Polycarbonate diols are the compounds represented by the following formula:



where R is a glycol or difunctional phenol residue. Examples of the glycols and or difunctional phenols include trimethylene glycol, diethylene glycol, 1,3- or 1,4-butylene glycol, 1,6-hexamethylene glycol, decamethylene glycol, p-xylene glycol, bisphenol A [2,2-bis(4'-hydroxyphenyl)propane], and bisphenol F (4,4'-dihydroxydiphenylmethane).

Furthermore, 1,2-polybutadiene diol, 1,4-polybutadiene diol, polychloroprene diol, and butadiene - acrylonitrile copolymer diol may be also used.

These various polymeric diols may be used individually or in a mixture of two or more thereof.

Examples of the chain extenders (C) containing two active hydrogen atoms and having an average molecular weight of no more than 500, which is used in accordance with the present invention, include the well-known aliphatic diols, aromatic diols, N-alkyl or N-aryldialkanolamines, aliphatic diamines, and aromatic diamines.

Examples of aliphatic diols include ethylene glycol, propylene glycol, 1,3 or 1,4-butylene glycol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexamethylene glycol, neopentyl glycol, 2-ethyl-1,3-hexanediol, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol, 2,2,4- or 2,4,4-trimethyl-1,6-hexane diol, decamethylene glycol, 1,4-cyclohexane diol, 1,4-cyclohexane dimethanol, 2,2-bis(4'-hydroxycyclohexyl)propane, 3-methyl-1,3-butanediol, p-xylene glycol, or their alkylene oxide adducts.

Examples of aromatic diols include hydroquinone, bisphenol A, bisphenol F, naphthalene diol, or their alkylene oxide adducts.

Examples of N-alkyl or N-aryldialkanolamines include methyldiethanolamine, methyldiisopropanolamine, methyldiethanolamine, phenyldiethanolamine, m-tolyldiethanolamine, or their alkylene oxide adducts.

Examples of aliphatic diamines include ethylenediamine, hexamethylenediamine, isophoronediamine, 1,3-bis(aminomethyl)cyclohexane, polyoxypropylenediamine, bis(p-aminocyclohexyl)methane. Examples of aromatic diamines include m-xylenediamine, tolylenediamine, diphenylmethanediamine, 4,4'-methylenebis(2-chloroaniline), 1,5-naphthalenediamine. The above-described chain extenders having an average molecular weight of no more than 500 can be used individually or in a mixture of two or more thereof.

Examples of the organic diisocyanate (B), which is used in accordance with the present invention, include tolylene diisocyanate (including compounds with various isomer ratios) (TDI), diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (MDI), 3,3'-dimethyl-4,4'-biphenylene diisocyanate (TODI), xylylene diisocyanate (XDI), dicyclohexylmethane-4,4'-diisocyanate (hydrogenated MDI), isophorone diisocyanate (IPDI), hexamethylene diisocyanate (HDI), and hydrogenated xylylene diisocyanate (HXDI).

The above-listed organic diisocyanates can be used individually or in a mixture of two or more thereof.

The crosslinking agent (D) used in accordance with the present invention is one of the well-known polyols, polyamines, and alkanolamines. Examples of polyols include trimethylolpropane, glycerine, 3-methylpentane-1,3,5-triol, pentaerythritol, sorbitol, (illegible), polyglycerine, tris(β -hydroxyethyl) isocyanurate, or their alkylene oxide adducts, or ϵ -caprolactone adducts, and polyester polyols.

Examples of polyamines include ethylenediamine, diethylenetriamine, tolylenediamine, diphenylmethanediamine, isophoronediamine, 4,4'-methylene bis(2-chloroaniline), hexamethylenediamine, 1,3-bis(aminomethyl)cyclohexane, polyoxypropylenediamine, bis(p-aminocyclohexyl)methane, m-xylenediamine, and the like.

Examples of alkanolamines include monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, monoisopropanolamine, diisopropanolamine, triisopropanolamine or the alkylene oxide adducts of the above-mentioned polyamines.

These crosslinking agents (D) can be used individually or in a mixture of two or more thereof.

In addition, a reaction terminating agent containing at least one active hydrogen groups can be also used in accordance with the present invention. Examples of the reaction terminating agents suitable for the purpose of the present invention include monoalcohols such as isopropanol, n-butanol, sec-butanol, t-butanol, and the like, glycols such as ethylene glycol, propylene glycol, and the like, triols, such as glycerine, trimethylolpropane, and the like, amines, such as dimethylamine, ethylpropylamine, dibutylamine, and the like, alkanolamines, such as diethanolamine, triethanolamine, and the like, oximes, such as acetoxime, methyl ethyl ketoxime, and the like, lactams, such as γ -butyrolactam, ϵ -caprolactam, and the like, and silane coupling agents, such as N- β -(aminoethyl)- γ -aminopropyltrimethoxysilane, N- β -aminoethyl)- γ -aminopropyltriethoxysilane, γ -aminopropyltriethoxysilane, γ -mercaptopropyltrimethoxysilane, and the like. These reaction terminating agents are used in an amount of 0.01-0.2 mol per 1 mol of the organic diisocyanate (B).

The compound (A) obtained by partial or complete substitution of the polymeric diol with an organic polysiloxane dicarbinol, the chain extender (C), the organic diisocyanate (B), and the crosslinking agent (D), which are employed in accordance with the present invention, are used in such amounts that:

(1) when TPU is manufactured from A and B, the number of isocyanate groups in B per one active hydrogen group in A is 0.85-1.1;

(2) in the case when C is used if necessary and also D is used if necessary, the number of isocyanate groups in B per one active hydrogen group in A and C, or A and C and D is 0.85-1.1.

If in the above clauses (1) and (2), the number of isocyanate groups in B is less than 0.85 or more than 1.1 per one active hydrogen group, the mechanical properties of the TPU degrade.

In accordance with the present invention, the conventional urethanization catalyst can be used, if necessary, at any stage of the reaction.

Furthermore, in accordance with the present invention, various additives may be also used, if necessary. Examples of such additives include antioxidants, UV-absorbers, and carbodiimides.

The above-described thermoplastic polyurethane resin composition in accordance with the present invention can be mixed with the TPU (Y) obtained by conducting a reaction of the above-described polymeric diol (A') and organic diisocyanate. The appropriate mixing ratio of the components X and Y is within a range from 95 : 5 to 5 : 95.

The following solvents can be used, if necessary, in accordance with the present invention: amides, such as dimethylformamide, dimethylacetamide, and the like, sulfoxides, such as dimethylsulfoxide, and the like, cyclic ethers, such as dioxane, tetrahydrofuran, and the like, cyclic ketones, such as cyclohexanone, and the like, noncyclic ketones, such as acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and the like, glycol ethers known under the trade names of Cellosolve, Butyl Cellosolve, Carbitol, Butyl Carbitol, and the like, glycol ethers of acetic acid known under the trade names of Cellosolve Acetate, Butyl Cellosolve Acetate, Carbitol Acetate, Butyl Carbitol Acetate, and the like, and dibasic acid esters known under the trade names of DBE and DBE-9. The above-mentioned solvents can be used individually or in combination of two or more thereof. Moreover, the above-described solvents can be used in a mixture with

esters such as butyl acetate, ethyl acetate, and the like, aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene, xylene, and the like, chlorine-containing compounds, such as methylene chloride, trichloroethylene, trichloroethane, perchloroethylene, and the like, and alcohols such as methanol, ethanol, isopropanol, butanol, and the like.

Moreover, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediolmonoisobutyrate (Kyowanol M : manufactured by Kyowa Hakko Kogyo K.-K.) may be also used as the solvent.

The polyurethane resin composition in accordance with the present invention can be used in a mixture with other resins, such as epoxy resins, alkyd resins, polybutyral resins, nitrocellulose resins, acrylic resins, polyester resins, vinyl chloride - vinyl acetate copolymer resins, and the like. Furthermore, diatomaceous earth, calcium carbonate, silica, carbon black, titanium oxide, iron oxide, a copper powder, an iron powder, and the like can be added as fillers to the polyurethane resin composition in accordance with the present invention, and dioctyl phthalate, dibutyl adipate, and the like, can be added as plasticizers.

The thermoplastic polyurethane resin composition in accordance with the present invention can be manufactured by the so-called one-shot method and prepolymer method.

With the one-shot method, the compound A obtained by partially or completely substituting the polymeric diol (A') with an organic polysiloxane dicarbinol, the organic diisocyanate (B), the chain extender (C), which is an optional component, and the crosslinking agent (D), which is an optional component are usually reacted in a liquid state at a temperature of 0 - 200°C.

With the prepolymer method, the compound A obtained by partially or completely substituting the polymeric diol (A') with an organic polysiloxane dicarbinol and the organic diisocyanate (B) are heated for several hours at a temperature of 40-150°C to obtain a prepolymer, which is then reacted, if necessary, with the chain extender (C) and the crosslinking agent (D) for several hours at a temperature of 0-150°C. Then, a reaction terminating agent is added, if necessary, to terminate the reaction.

A catalyst and/or a solvent can be used at any stage of the above-described reaction.

By changing the ratio of the weight of the compound A to the combined weight of the compounds A, B, and C it is possible to obtain the TPU or the mixed resin products with the desired properties within a wide range from low-modulus products having a stress of 10-100 kg/cm² in 100% extension and an elongation at rupture of 200-1000% to high-modulus products with a Young's modulus of 10,000-30,000 kg/cm² and an elongation at a yield stress of 2-10%.

The utilization of the TPU in accordance with the present invention makes it possible to expect the decrease in the friction coefficient, the improvement of water repellency and leveling ability, the decrease in surface resistance, the improvement of antistatic properties, and the improvement of pigment dispersivity. Moreover, these effects can be expected to be maintained for a long time.

The TPU in accordance with the present invention can be supplied in the form of pellets or flakes to produce moldings, films, and sheets by an injection molding process, an extrusion molding, or a calender molding process, or it may be supplied in the form of a solution and used as is, or upon the removal of the solvent by the conventional method, for resins, film, various coating materials, impregnating agents, paints, binders (printing inks, magnetic paints, conductive paints, etc.). Since these products have improved properties, they can find application in various fields, for example, for internal members for automobiles or trains, electric apparatus, audio devices, VTR, communication equipment, computers, business machines, lighting devices, fibers, and textile products.

The present invention will be described below in greater detail with reference to embodiments thereof. The term parts as used hereinbelow stands for weight parts.

Embodiment 1

A total of 300 parts of methyl ethyl ketone (abbreviated as MEK below) was placed in a reactor equipped with a stirrer and a reflux cooler, after the atmosphere inside the reactor was replaced with N_2 . Then, 60 parts of polydimethylsiloxane dicarbinol (average molecular weight 1000), 175.4 parts of diphenylmethanediisocyanate (abbreviated as MDI below), and 0.03 part of dibutyltindilaurate (abbreviated as DBTDL below) were added, and the reaction was conducted for 2 h at a temperature of 80°C. A total of 64.6 parts of neopentyl glycol (abbreviated as NPG below), and 100 parts of MEK were added to the solution obtained in the reaction, and the reaction was conducted for 2 h at a temperature of 80°C. Then, 5 parts of isopropanol and 300 parts of MEK were added and the reaction was conducted for 30 min at a temperature of 70°C. The obtained TPU solution had a content of solids of 34.6 wt.% and a viscosity of 5900 cps (25°C). The resin obtained from the solution had a yield stress (Y_s) of 450 kg/cm², an elongation at yield of 5%, and a Young's modulus of 14,000 kg/cm². The Y_s , elongation at yield, and Young's modulus were measured by using stripe-like samples with a width of 5 mm and stretching them at a tension rate of 5 mm/min and a spacing between the marks of 50 mm.

The resin had good sliding properties and mirror finish ability, and demonstrated excellent water repellency when brought in contact with water.

Embodiment 2

A total of 300 parts of MEK was placed in a reactor equipped with a stirrer and a reflux cooler, after the atmosphere inside the reactor was replaced with N_2 . Then, 60 parts of polydimethylsiloxane dicarbinol (average molecular weight 5500), 166.3 parts of MDI, and 0.03 part of DBTDL were added, and the reaction was conducted for 2 h at a temperature of 80°C. A total of 64.8 parts of NPG and 100 parts of MEK were added to the solution obtained in the reaction, and the reaction was conducted for 2 h at a temperature of 80°C. Then, 8.9 parts of triethanolamine and 300 parts of MEK were added and the reaction was conducted for 1 h at a temperature of 80°C. The obtained TPU solution had a content of solids of 31.0 wt.% and a viscosity of 1000 cps (25°C). The resin obtained from the solution had a yield stress of 280 kg/cm², an elongation at yield of 4%, and a Young's modulus of 11,500 kg/cm².

The resin had good sliding properties and mirror finish ability, and showed no changes in sliding properties even when heated to a temperature of 80°C.

Embodiment 3

A TPU solution S (content of solids 30 wt.%) was obtained by conducting a reaction of 162.5 parts of MDI, 64 parts of NPG, and 60 parts of a polyester diol (average molecular weight 2000) obtained by condensation of 1,4-butane diol with adipic acid; methyl isobutyl ketone was used as a solvent. A total of 100 parts of the solution S was mixed with 100 parts of the thermoplastic polyurethane resin solution obtained in Embodiment 1. The resin obtained from the mixture had the following mechanical properties: yield stress 500 kg/cm², elongation at yield

5%, Young's modulus 20,000 kg/cm². The product had water repellency, sliding properties, and mirror finish ability superior to those of the resin obtained from the solution S.

Embodiment 4

A total of 80 parts of MEK was placed in a reactor equipped with a stirrer and a reflux cooler, after the atmosphere inside the reactor was replaced with nitrogen. Then, 252.0 parts of polytetramethylene ether glycol (molecular weight 2000), 28.0 parts of polydimethylsiloxane carbinol (molecular weight 1800), 83.3 parts of IPDI, and 0.04 part of DBTDL were added, and the reaction was conducted for 2 h at a temperature of 80°C. A total of 220 parts of MEK, 36.7 parts of isophorone diamine, and 300 parts of isopropanol were added at a temperature of 20°C to the solution obtained, and the reaction was conducted for 1 h at a temperature of 30°C and then for 2 h at a temperature of 50°C. The obtained TPU solution had a content of solids of 41.2 wt.% and a viscosity of 5950 cps (25°C). The TPU obtained from the solution had a stress (M_{100}) in 100% stretching of 30 kg/cm², a tensile strength (TS) of 430 kg/cm², and an elongation (El) of 780%.

M_{100} , TS, El were measured by the methods conforming to JIS K-6301 (dumbbell-shaped sample, No. 3), except that the film thickness was 100 micron and the tension rate was 300 mm/min.

The TPU obtained in Embodiment 4 showed excellent water repellency. Moreover, no degradation in water repellency was observed even when the film was immersed for 5 h in hot water at a temperature of 85°C.

Embodiment 5

A total of 60 parts of MEK was placed in a reactor equipped with a stirrer and a reflux cooler, after the atmosphere inside the reactor was replaced with nitrogen. Then, 81.0 parts of polycarbonate diol (molecular weight 2000) obtained from 1,6-hexanediol, 54.0 parts of polydimethylsiloxane carbinol (molecular weight 5500), 117.2 parts of IPDI, and 0.03 part of DBTDL were added, and the reaction was conducted for 2 h at a temperature of 80°C. A total of 30 parts of MEK and 40.7 parts of 1,4-methanediol were added to the solution obtained, and the reaction was conducted for 1 h at a temperature of 80°C. Then, 7.1 parts of triethanolamine and 610 parts of MEK were added, and the reaction was conducted for 1 h at a temperature of 80°C. The obtained TPU solution had a content of solids of 32.5 wt.% and a viscosity of 650 cps (25°C). The resin obtained from the solution had M_{100} of 96 kg/cm², TS of 490 kg/cm², and El of 330%. The surface of this resin had good sliding properties.

Assignee: Mitsui Nisso Urethane Co.

TRANSLATOR'S NOTE: Due to illegibility, the numbers herein are not verified.

公開特許公報 (A)

昭58-217515

⑤ Int. Cl.³
C 08 G 18/61
18/65

識別記号

庁内整理番号
7019-4J
7019-4J

公開 昭和58年(1983)12月17日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 7 頁)

④ 熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物の製法

① 特 願 昭57-98474
② 出 願 昭57(1982)6月10日
③ 発 明 者 鈴木博
三鷹市下連雀3-4-45
④ 発 明 者 浅井清次

72 発 明 者 鎌倉市二階堂889
長嶺新一
川崎市川崎区京町2丁目17-10
73 出 願 人 三井日曹ウレタン株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2
番5号

別紙

明細書の添付内容に変更なし

明 細 書

1. 発明の名称

熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物の製法

2. 特許請求の範囲

1. 平均分子量500~10,000の高分子ジオール(A')、有機ジイソシアネート(B)、必要に応じて活性水素を2個有し、平均分子量500以下の鎖伸長剤(C)、又、必要に応じて活性水素を3個以上有する架橋剤(D)を反応せしめて熱可塑性ポリウレタン樹脂を製造するに際し、
 - (I) 高分子ジオール(A')の一部または全部に有機ポリシロキサンジカルビノールを用い(A)、
 - (II) A、必要に応じて使用するC及び必要に応じて使用するDの活性水素の合計数とBのイソシアネート基の数との比が1:0.85~1:1.1であることを特徴とする熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物の製法。
2. 平均分子量500~10,000の高分子ジオール(A')、有機ジイソシアネート(B)、必要に応じて

活性水素を2個有し、平均分子量500以下の鎖伸長剤(C)、又、必要に応じて活性水素を3個以上有する架橋剤(D)を反応せしめて熱可塑性ポリウレタン樹脂を製造するに際し、

(I) 高分子ジオール(A')の一部または全部に有機ポリシロキサンジカルビノールを用い(A)、
(II) A、必要に応じて使用するC及び必要に応じて使用するDの活性水素の合計数とBのイソシアネート基の数との比が1:0.85~1:1.1であることをことによって得た熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物(X)と、高分子ジオール(A')のみと有機ジイソシアネート(B)を使用して得た熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物(Y)とを混合することを特徴とする熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物混合物の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物(以下T P Uともかく)の製法に関する。更に詳しくは、高い機械的物性を有し、分子鎖中に有機ポリシロキサン結合を含む熱可塑性ポリウレタン樹脂

組成物の製法に関する。

ポリウレタン樹脂は、他の物質に対する接着力が強く、反覆する屈曲によく耐え、強靱であり、耐摩耗性、耐食性などが優れているため、成形品、塗料、接着剤、バインダー等として、例えば自動車部品、電装品、音響機器、電子計算機、事務機、繊維及び織物加工などに広範囲にわたり、使用されている。

反面、ポリウレタン樹脂は摩擦係数が高く、表面のすべりが悪いことが欠点であった。また使用中、温度が上昇すると、ポリウレタン樹脂の優れた特性が低下することも問題であった。

ポリウレタン樹脂が吸水性を有することも、用途により問題を生ずる。

本発明者らは、以上の欠点を改良するため種々検討した結果、有機ポリシロキサン結合を分子鎖中に導入することにより、TPUの欠点を改良できることを知り、本発明に到達した。

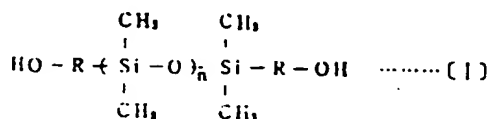
すなわち、本発明は次の通りである。

1. 平均分子量500~10,000の高分子ジオール

(I) A、必要に応じて使用するC及び必要に応じて使用するDの活性水素の合計数とBのイソシアネート基の数との比が1:0.85~1:1.1であることによって得た熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物(X)と、高分子ジオール(A')のみと有機ジイソシアネート(B)を使用して得た熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物(Y)とを混合することを特徴とする熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物混合物の製法。

本発明で用いられる有機ポリシロキサシカルビノールのうち最も好適な化合物は次の一般式

(I)



(ここで、Rは炭素数1~20のアルキレン基、nは式(I)の化合物の平均分子量が500~10,000となるような整数。)

で示されるポリジメチルシロキサシカルビノー

(A')、有機ジイソシアネート(B)、必要に応じて活性水素を2個有し、平均分子量500以下の鎖伸長剤(C)、又、必要に応じて活性水素を3個以上有する架橋剤(D)を反応せしめて熱可塑性ポリウレタン樹脂を製造するに際し、

(I)高分子ジオール(A')の一部または全部に有機ポリシロキサシカルビノールを用い(A)、

(II)A、必要に応じて使用するC及び必要に応じて使用するDの活性水素の合計数とBのイソシアネート基の数との比が1:0.85~1:1.1

であることを特徴とする熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物の製法

2. 平均分子量500~10,000の高分子ジオール

(A')、有機ジイソシアネート(B)、必要に応じて活性水素を2個有し、平均分子量500以下の鎖伸長剤(C)、又、必要に応じて活性水素を3個以上有する架橋剤(D)を反応せしめて熱可塑性ポリウレタン樹脂を製造するに際し、

(I)高分子ジオール(A')の一部または全部に有機ポリシロキサシカルビノールを用い(A)、

である。一般式(I)で示される炭素数1~20のアルキレン基としてはメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキシレン、オクチレン、ドデシレン基などである。また一般式(I)で示されるポリシロキサシカルビノールの分子量の適当な範囲は500~10,000であって、その中でも特に1,000~6,000が好適である。

このほか、メチル基の一部が炭素数2~30のアルキル基、ハロアルキル基、シアノアルキル基、アリルアルキル基、ビニル基、アクリル基などのアルケニル基、アリル基、アルキルアリル基、アルケニルアリル基、ハロアリル基から選ばれた1種または2種以上の基で置換されている化合物、あるいは水素またはハロゲンで置換されている化合物も使用できる。

本発明で用いる高分子ジオール(A')は公知のポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオールなどである。

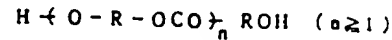
ポリエーテルジオールは例えば水、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレング

リコール、ジプロピレングリコール、1・3-または1・4-ブチレングリコール、1・6-ヘキサメチレングリコール、ビスフェノールAなどにアルキレンオキサイド例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン、スチレンオキサイドなどを1種又は2種以上（以下単にアルキレンオキサイドと略記する。）付加せしめて得られるものである。

ポリエステルジオールは例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、1・3-または1・4-ブチレングリコール、ネオペンテルグリコール、1・6-ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、p-キシリレングリコール、1・4-シクロヘキサジオール、1・4-シクロヘキサジメタノールまたはこれらのアルキレンオキサイド付加物などの1種または2種以上と、マロン酸、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、セバシン

酸、シュウ酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸などの1種または2種以上とからのポリエステルジオールまたはプロピオラクトン、ブチロラクトン、カプロラクトンなどの環状エステルを開環重合したジオール、さらに上記グリコールと環状エステルとから、又は上記グリコール、二塩基酸、環状エステルの3種からのポリエステルジオールである。

ポリカーボネートジオールは、一般式



で表わされる化合物で、Rはグリコールまたは2価のフェノールの残基であり、グリコール又は2価のフェノールとしては例えば、トリメチレングリコール、ジエチレングリコール、1・3-または1・4-ブチレングリコール、1・6-ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、p-キシリレングリコール、ビスフェノールA〔2・2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン〕、ビスフェノールF〔4・4'-ジヒドロキシジフェニルメタン〕などである。

また、1・2-ポリブタジエンジオール、1・4-ポリブタジエンジオール、ポリクロロブレンジオール、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ジオールなども用いられる。

これら各種の高分子ジオールは単独または2種以上混合して用いられる。

本発明で用いる活性水を2個有し平均分子量500以下の鎖伸長剤(C)は公知の脂肪族ジオール類、芳香族ジオール類、N-アルキルまたはN-アリールジアルカノールアミン類、脂肪族ジアミン類、芳香族ジアミン類などである。

脂肪族ジオール類は例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1・3-または1・4-ブチレングリコール、1・5-ペンタンジオール、1・6-ヘキサメチレングリコール、ネオペンテルグリコール、2-エチル-1・3-ヘキサジオール、2・2・4-トリメチル-1・3-ペンタンジオール、2・2・4-または2・4・4-トリメチル-1・5-ヘキサジオール、デカメチレングリコール、1・4-シクロヘキサジオール、1・4-シクロヘ

キサジメタノール、2・2-ビス(4'-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、3-メチル-1・3-ブタンジオール、p-キシリレングリコール、またはこれらのアルキレンオキサイド付加物である。

芳香族ジオール類は例えばハイドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ナフチレンジオールまたはこれらのアルキレンオキサイド付加物である。

N-アルキルまたはN-アリールジアルカノールアミン類は例えばメチルジエタノールアミン、メチルジイソプロパノールアミン、エチルジエタノールアミン、ジエニルジエタノールアミン、m-トリルジエタノールアミン、またはこれらのアルキレンオキサイド付加物である。

脂肪族ジアミン類は例えばエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソホレンジアミン、1・3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ポリオキシプロピレンジアミン、ビス(p-アミノシクロヘキシル)メタン、芳香族ジアミン類は例

例えばメタキシレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、4,4'-メチレンビス(2-クロルアニリン)、1,5-ナフチレンジアミンこれら各種の平均分子量500以下の鎖伸長剤(C)は単独または2種以上混合して用いられる。

本発明で用いる有機ジイソシアネート(B)は、例えばトリレンジイソシアネート(各種異性体比のものも含む)(TDI)、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート(NDI)、3,3'-ジメチル-4,4'-ビスフェニレンジイソシアネート(TODI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート(水素化MDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、水素化キシリレンジイソシアネート(HXDI)などである。

これら各種の有機ジイソシアネートは単独または2種以上混合して用いられる。

ミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミンまたは上記ポリアミン類のアルキレンオキサイド付加物である。

これら各種の架橋剤(D)は単独または2種以上混合して用いられる。

さらに本発明においては活性水素基を1ヶ以上含有する反応停止剤を用いることができる。本発明に用いられる反応停止剤は、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノールなどのモノアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール類、グリセリン、トリメチロールプロパンなどのトリオール類、ジメチルアミン、エチルプロピルアミン、ジブチルアミンなどのアミン類、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルコanolアミン類、アセトキシム、メチルエチルケトキシムなどのオキシム類、 γ -ブチrolラクタム、 ϵ -カプロラクタムなどのラクタム類、N- α -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリ

本発明で用いる架橋剤(D)は公知のポリオール類、ポリアミン類、アルコanolアミン類などである。ポリオール類はたとえばトリメチロールプロパン、グリセリン、3-メチルペンタン-1,3,5-トリオール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、シュクロース、ポリグリセリン、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、またはこれらのアルキレンオキサイド付加物もしくは ϵ -カプロラクタム付加物、ポリエステルポリオールなどである。

ポリアミン類はたとえばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、イソホロンジアミン、4,4'-メチレンビス(2-クロルアニリン)、ヘキサメチレンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ポリオキシプロピレンジアミン、ビス(p-アミノシクロヘキシル)メタン、メタキシレンジアミン、などである。

アルコanolアミン類はたとえばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールア

キシラン、N- α -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシランなどのシランカップリング剤などである。これら反応停止剤の使用量は有機ジイソシアネート(B)の1モルに対して、0.01~0.2モルである。

本発明の高分子ジオールの一部又は全部を有機ポリシロキサンジカルビノールで置換したもの、鎖伸長剤(C)、有機ジイソシアネート(B)、架橋剤(D)は、

- (1) A、BからTPUを製造するに際しては、Aの活性水素基の合計数1に対してBのイソシアネート基の数が0.85~1.1であること、
- (2) さらに必要に応じてC、又更に必要に応じてDを用いる場合は、A及びC又はA、C及びDの活性水素基の合計数1に対してBのイソシアネート基の数が0.85~1.1であるような量的関係で用いられる。

上記(1)項または(2)項において、活性水素基の合

計数1に対してBのイソシアネート基の数が0.85以下または1.1以上の場合は、いずれもTPUの機械的物性が低下する。

本発明においては反応の任意の段階で必要に応じて従来公知のウレタン化触媒が用いられる。

また、本発明では必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、カルボジイミドなどの各種添加剤が用いられる。

さらに、本発明では前記した熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物(X)のほか前記の高分子ジオール(A')と前記有機ジイソシアネートとの反応により得たTPU(Y)を本発明のTPU(X)と混合することができる。その混合比率X:Yの適当な範囲は95:5~5:95である。

本発明では必要により次の如き溶剤を用いる。ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド系、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド系、ジオキサン、テトラヒドロフランなどの環状エーテル系、シクロヘキサノンなどの環状ケトン系、アセトン、メチルエチルケトン、

メチルイソブチルケトンなどの非環状ケトン系、商品名“セロソルブ”、“ブチルセロソルブ”、“カルビトール”、“ブチルカルビトール”として知られているグリコールエーテル系、商品名“セロソルブアセテート”、“ブチルセロソルブアセテート”、“カルビトールアセテート”、“ブチルカルビトールアセテート”として知られている酢酸グリコールエーテル系、ならびに商品名“DBE”、“DBE-9”として知られている二塩基酸エステル系溶剤の1種または2種以上、さらには上記溶剤と酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系、ノチレンクロライド、トリクロロエチレン、トリクロロエタン、パークロルエチレンなどの塩素系、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール系溶剤との混合溶剤等。

また2・2・4-トリメチル1・3-ペンタンジオールモノイソブチレート(キャ-ワノールM:協和発酵)なども溶剤として使用できる。

さらに本発明のポリウレタン樹脂組成物は他の樹脂、例えばエポキシ樹脂、アルキッド樹脂、ポリブタール樹脂、ニトロセルローズ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合樹脂などと混合使用することができる。また充填剤として、例えばけいそう土、炭酸カルシウム、シリカ、カーボンブラック、酸化チタン、酸化鉄、銅粉、鉄粉などを添加することもでき、ジオクチルフタレート、ジブチルアジベートなどの可塑剤を添加することもできる。

本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物はいわゆるワンショット法、プレポリマー法等によって製造可能である。

ワンショット法では高分子ジオール(A')の一部または全部に有機ポリシロキサンジカルビノールを用いたもの(A)、有機ジイソシアネート(B)、必要に応じて用いる鎖伸長剤(C)、又必要に応じて用いる架橋剤(D)を液体で0~200℃で一括反応させるのが一般的である。

プレポリマー法では、高分子ジオール(A')の

一部または全部に有機ポリシロキサンジカルビノールを用いたもの(A)、有機ジイソシアネート(B)を40~150℃で数時間加熱してプレポリマーを作り、これに鎖伸長剤(C)、必要に応じて架橋剤(D)を0~150℃で数時間反応させた後、必要に応じて反応停止剤を加えて反応を停止させるのが一般的である。

上記の反応には任意の段階で触媒及び/又は溶剤を用いることができる。

これらTPU及びその混合樹脂は上記A、B及びCの合計重量に対するAの重量割合を変化させることにより、100%延伸時の応力が10~100 kg/cm²、破断伸び200~1,000%の低モジュラス品から、ヤング率10,000~30,000 kg/cm²、延伸伸び2~10%の高モジュラス品までの様々な物性のものを得ることができる。

本発明のTPUを用いることにより、摩耗抵抗の低下、吸水性、シミリング性の改良、表面抵抗の低下、帯電防止、燃料分散性の向上などの効果ならびにこれらの効果の持続性、耐入性の向上

が期待できる。

本発明におけるTPUは、ペレット、フレークなどの形で提供され、射出成形、押出し成形、カレンダー成形により成形品、フィルム、シートなどにしたり、溶液の形で提供され、溶液のまま、または常法により溶剤を除去した形で、樹脂・フィルム・各種の被覆剤・含浸剤・塗料・バインダー（印刷インキ、磁性塗料、導電性塗料用など）などに用いられる。これらの製品は改良された性能を有するため、例えば自動車及び鉄道車輛の内装材及び電装品、音響機器、VTR、通信機、電子計算機、事務機、照明器具、皮革、繊維及び織物加工など各方面に使用できる。

次に実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。なお部は重量部を示す。

実施例1

攪拌機および逆流冷却器付反応器をN₂ガスで置換後、メチルエチルケトン（以下MEKとかく）300部を仕込み、更にポリジメチルシロキサンジカルビノール（平均分子量1,000）60部、ジ

60部、MDI、166.3部、DBTDL 0.03部を加え、80℃で2時間反応させた。上記溶液にNPG 64.8部、MEK 100部を加え、80℃で2時間反応させた後、トリエタノールアミン 8.9部、MEK 300部を加え、80℃で1時間反応させた。得られたTPU溶液は固形分31.0重量%、粘度1,000 cps（25℃）であり、この溶液から得られた樹脂は降伏時応力280 kg/cm²、降伏時伸び4%、ヤング率11,500 kg/cm²であった。

この樹脂は表面のすべり性及び鏡面仕上性が良く、80℃に加温した場合でもすべり性はほとんど変化がなかった。

実施例3

メチルイソブチルケトンを溶媒とし、1,4-ブタンジオールをアジピン酸と縮合させて得たポリエステルジオール（平均分子量2,000）60部、MDI、162.5部、NPG 64部を反応させてTPUの溶液S（固形分含有量30重量%）を作った。

フェニルメタンジイソシアネート（以下MDIとかく）175.4部、ジブチル錫ジラウレート（以下DBTDLとかく）0.03部を加え、80℃で2時間反応させた。上記溶液にネオペンチルグリコール（以下NPGとかく）64.6部、MEK 100部を加え、80℃で2時間反応させた後イソプロパノール5部、MEK 300部を加え、70℃で30分反応させた。得られたTPU溶液は、固形分34.6重量%、粘度5900 cps（25℃）であり、この溶液から得られた樹脂は降伏時応力（Ys）450 kg/cm²、降伏時伸び5%、ヤング率14,000 kg/cm²であった。Ys、降伏時伸び、ヤング率は巾5mmの短冊型試料を横線間距離50mm、引張速度5mm/minで測定した。

この樹脂は表面のすべり性及び鏡面仕上性がよく、水をかいた際の撥水性が非常によかった。

実施例2

攪拌機および逆流冷却器付反応器をN₂ガスで置換後、MEK 300部を仕込み、更にポリジメチルシロキサンジカルビノール（平均分子量5,500）

この溶液S 100部を、実施例1で得た熱可塑性ポリウレタン樹脂溶液100部と混合した。

この混合物より得た樹脂は機械的強度が降伏時応力：500 kg/cm²、降伏時伸び5%、ヤング率：20,000 kg/cm²となり、溶液Sより得た樹脂にくらべ、撥水性、すべり性及び鏡面仕上性が優れていた。

実施例4

攪拌機および逆流冷却器付反応器を窒素ガスで置換後、MEK 400部を仕込み、更にジメチルメチレンエーテルグリコール（平均分子量200）252.0部、ポリジメチルシロキサンジカルビノール（分子量1800）28.0部、IPDIを83.3部、DBTDL 0.01部を加え、80℃で、2時間反応させた。上記溶液を20℃で、MEK 220部、1,4-ブタンジオール、36.7部、イソプロパノール 300部を加え、10℃で1時間反応させた後、50℃で、2時間反応させた。得られたTPU溶液は固形分41.2重量%、粘度5,950 cps（25℃）で、この溶液から得られたTPUは

100%延伸時の応力 (M_{100}): 30 kg/cm^2 、引張強さ (TS): 430 kg/cm^2 、伸び (EL): 780%であった。

M_{100} 、TS、ELの測定法はフィルム厚さ100 μ 、引張速度300mm/minで行った以外はJISK-6301に準拠(ダンベル状3号形)した。

この実施例4によるTPUは撥水性が優れており、しかも85℃×5時間の熱水浸漬によっても、撥水性の低下は見られなかった

実施例5

攪拌機および置流冷却器付反応器を窒素ガスで置換後、MEK60部を仕込み、更に1・6-ヘキサジオールから作ったポリカーボネートジオール(分子量2000)81.0部、ポリジメチルシロキサンジカルビノール(分子量5500)54.0部、IPDIを117.2部、DBTDL0.03部を加え、80℃で、2時間反応させた。上記溶液に1・4-ブタンジオール40.7部、MEK30部を加え、80℃で1時間反応させた後、トリエタノールアミン7.1部、MEK610部を加え、80

℃で1時間反応させた。得られたTPU溶液は固形分32.5重量%、粘度650cps(25℃)であり、この溶液から得られた樹脂は M_{100} : 96 kg/cm^2 、TS: 490 kg/cm^2 、EL: 330%であった。この樹脂は表面のすべりがよかった。

特許出願人

三井日曹ウレタン株式会社

手続補正書(方式)

昭和57年10月20日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

特願昭 57-98474

2. 発明の名称

熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物の製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
電話 593-7915

名称 三井日曹ウレタン株式会社

代表者 岡 本 善 通



4. 補正命令の日付

昭和57年9月9日

昭和57年9月28日(発送日)

5. 補正の対象

明細書

6. 補正の内容

明細書の修正(内容に実質なし)
別紙の通り。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.